

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-194847

(43)Date of publication of application : 15.07.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/32

(21)Application number : 04-357157

(71)Applicant : TOKUYAMA SEKIYU KAGAKU KK

(22)Date of filing : 22.12.1992

(72)Inventor : SATO TAKASHI

(54) DEVELOPING LIQUID FOR NEGATIVE TYPE PHOTORESIST

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a developing liquid having performance same as 1,1,1-trichloroethane for developing the photoresist composed essentially of a photosensitive polyhydroxyether resin.

CONSTITUTION: The developing liquid is characterized by using a 6-12C aromatic compound or a solvent mixture containing a 6-12C aromatic compound in an amount of ≥ 50 weight% as the developing liquid for developing liquid for developing the negative type photoresist composed of the photosensitive polyhydroxyether resin obtained by reaction with a polyhydroxyether resin with glycidyl (meth)acrylate.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平6-194847

(43)公開日 平成6年(1994)7月15日

(51)Int.Cl.⁵
G 0 3 F 7/32

識別記号 ZAB
府内整理番号 7124-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-357157

(71)出願人 390016012

徳山石油化学株式会社

山口県新南陽市開成町4980番地

(22)出願日 平成4年(1992)12月22日

(72)発明者 佐藤 孝志

山口県新南陽市開成町4980番地 徳山石油
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 秋元 輝雄

(54)【発明の名称】 ネガ型フォトレジスト用現像液

(57)【要約】

【目的】 感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂を主成分とするフォトレジストを現像する現像液であって、1, 1, 1-トリクロロエタンと同等の性能を有する現像剤を提供する。

【構成】 ポリヒドロキシエーテル樹脂とグリシジル
(メタ)アクリレートとの反応により得られた感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂を主成分とするネガ型フォトレジストを現像するに当り、炭素数6~12の芳香族化合物もしくは炭素数6~12の芳香族化合物を50重量%以上含む混合溶剤を現像液とすることを特徴とするネガ型フォトレジスト用現像液により上記の目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリヒドロキシエーテル樹脂とグリシジル（メタ）アクリレートとの反応により得られた感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂を主成分とするネガ型フォトレジストを現像するに当り、炭素数6～12の芳香族化合物もしくは炭素数6～12の芳香族化合物を50重量%以上含む混合溶剤を現像液とすることを特徴とするネガ型フォトレジスト用現像液。

【請求項2】 混合溶剤が、炭素数6～12の芳香族化合物50重量%以上と、残部がエーテル類、脂肪族飽和または不飽和炭化水素、ケトン類、エステル類、アミド類、アルコール類からなる群から選択される少なくとも一つの溶剤である請求項1記載のネガ型フォトレジスト用現像液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はプリント配線板用ネガ型フォトレジストの現像液に関する。更に詳しくいえば、ポリヒドロキシエーテル樹脂とグリシジル（メタ）アクリレートとの反応により得られた感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂を主成分とするプリント配線板用ネガ型フォトレジストを現像する現像液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、プリント配線板用ネガ型フォトレジストの現像液としては、危険性がなく、引火性がない1, 1, 1-トリクロロエタンが使用されてきた。ポリヒドロキシエーテル樹脂とグリシジル（メタ）アクリレートとの反応により得られた感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂を主成分とするネガ型フォトレジストを現像する場合も、特公昭60-39693号公報、特開平3-212644号公報、特開平3-287659号公報に示されるように現像液として1, 1, 1-トリクロロエタンが使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、近年、オゾン層破壊の問題から1, 1, 1-トリクロロエタンが全廃することが決まり、現像液として1, 1, 1-トリクロロエタンの代替品が強く求められるようになってきた。1, 1, 1-トリクロロエタンはオゾン層破壊の問題はあるものの、ポリヒドロキシエーテル樹脂とグリシジル（メタ）アクリレートの反応により得られた感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂を主成分とするネガ型フォトレジストにおいて、非露光部を完全に溶解し、露光部を全く溶解しない、いわゆる溶解選択性が良く、スカム発生が少ないなどの特性を持った現像液である。本発明の目的はポリヒドロキシエーテル樹脂とグリシジル（メタ）アクリレートとの反応により得られた感光性ポリヒ

ドロキシエーテル樹脂を主成分とするネガ型フォトレジストを現像する現像液として、1, 1, 1-トリクロロエタンの代替品として同等の性能を有する現像液を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題に鑑み鋭意研究した結果、特定の炭素数を有する無置換あるいは置換芳香族炭化水素あるいは該芳香族炭化水素を含む混合溶剤が、溶解選択性が良く、スカム発生も少なく、1, 1, 1-トリクロロエタンの代替品として同等の性能を有する現像液となることを見いだして、本発明を成すに至った。

【0005】 本発明の請求項1の発明は、ポリヒドロキシエーテル樹脂とグリシジル（メタ）アクリレートとの反応により得られた感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂を主成分とするネガ型フォトレジストを現像するに当り、炭素数6～12の芳香族化合物もしくは炭素数6～12の芳香族化合物を50重量%以上含む混合溶剤を現像液とすることを特徴とするネガ型フォトレジスト用現像液である。

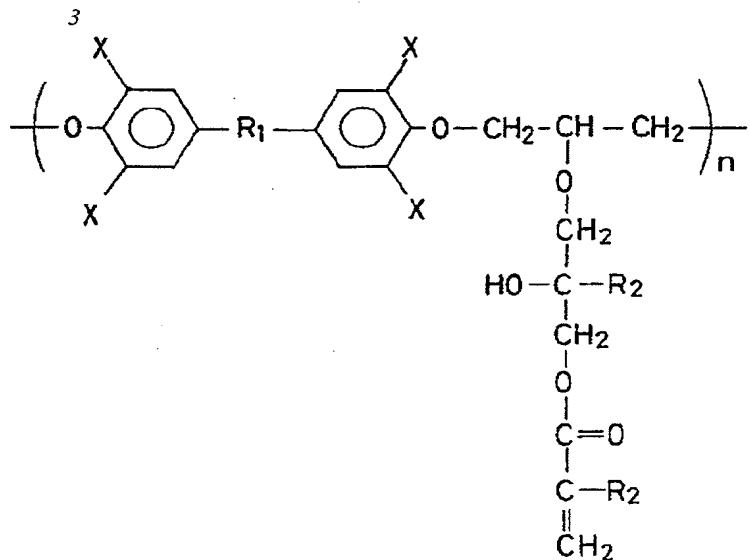
【0006】 本発明の請求項2の発明は、混合溶剤が、炭素数6～12の芳香族化合物50重量%以上と、残部がエーテル類、脂肪族飽和または不飽和炭化水素、ケトン類、エステル類、アミド類、アルコール類からなる群から選択される少なくとも一つの溶剤である請求項1記載のネガ型フォトレジスト用現像液である。

【0007】 すなわち、本発明はポリヒドロキシエーテル樹脂とグリシジル（メタ）アクリレートの反応により得られた感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂を主成分とするネガ型フォトレジストを現像するに当り、炭素数6～12のアルキルベンゼンもしくは炭素数6～12のアルキルベンゼンを50重量%以上含む混合溶剤を現像液とすることを特徴とするネガ型フォトレジスト用現像液である。

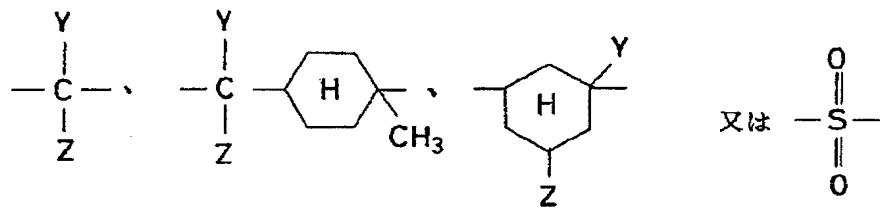
本発明で使用される感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂は、例えば、特公昭60-39693号公報に記載の一般式（化1）で表されるようなポリヒドロキシエーテル樹脂とグリシジル（メタ）アクリレートとのエポキシ開環付加反応により得られる感光性樹脂である。このような感光性樹脂は例えば、ポリヒドロキシエーテル1重量部をグリシジル（メタ）アクリレート10重量部に溶解し、水酸化カリウム、トリエチルアミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドなどの0.1重量部を触媒として80～120℃の温度で4～8時間反応することにより得ることができる。

【0008】

【化1】



〔式中、R₁ は同一又は異なり、かつ



(但し、Y、Zは同一又は異なり、かつ水素原子、低級アルキル基又はフェニル基を示す)を示し、Xは同一又は異なり、水素原子、塩素原子又は臭素原子を示し、R₂は同一又は異なり、かつ水素原子又はメチル基を示し、nは100～700の整数を示す)

【0009】本発明の現像液は、炭素数6～12の無置換あるいは置換芳香族化合物あるいは該芳香族化合物を50重量%以上含む混合溶剤である。炭素数6～12の無置換あるいは置換芳香族化合物としては例えば、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、p-キシレン、m-キシレン、iso-プロピルベンゼン、n-プロピルベンゼン、1-メチル-3-エチルベンゼン、1-メチル-4-エチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1-メチル-2-エチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、インダン、クメン、iso-ブチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、1, 3-ジエチルベンゼン、1-メチル-3-n-プロピルベンゼン、1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-ジエチル-5-エチルベンゼン、1, 2-ジエチルベンゼン、1-メチル-2-n-プロピルベンゼン、1, 4-ジメチル-2-エチルベンゼン、1, 3-ジメチル-2-エチルベンゼン、1, 2-ジメチル-4-エチルベンゼン、1, 2-ジメチル-3-エチルベンゼン、

ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、メチルインダン、テトラリン、p-シメン、シクロヘキシルベンゼン、ベンチルベンゼンなどおよび混合キシレン、ソルベントナフサなどを挙げることができる。また、これらの現像液は単独で用いても必要に応じて2種以上を混合して用いても差し支えない。

40 【0010】混合溶剤に使用される溶剤は、エーテル類、脂肪族飽和または不飽和炭化水素、ケトン類、エステル類、アミド類、アルコール類からなる群から選択される少なくとも一つの溶剤である。

【0011】エーテル類としては、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジフェニルエーテルなどの炭素数4～15のエーテル類を挙げることができる。

【0012】脂肪族飽和または不飽和炭化水素として50は、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘ

キサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、ジベンゼン、デカリン、石油ベンジン、リグロインなど炭素数4～20の脂肪族飽和または不飽和炭化水素を挙げることができる。

【0013】ケトン類としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ホロン、シクロヘキサンなどの炭素数4～10のケトン類を挙げることができる。

【0014】エステル類としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチルセロソルブなどの炭素数4～10のエステル類を挙げることができる。

【0015】アミド類としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミドを挙げることができる。

【0016】アルコール類としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどの炭素数1～10のアルコール類を挙げることができる。

【0017】混合溶剤に使用される前記芳香族化合物の混合割合は、前記フォトレジストの組成により、上記芳香族化合物の割合が多いほうが有利な場合と、逆に混合溶剤を使用したほうが有利な場合があり、適宜選定して使用されるので一概に決めることはできない。しかし、通常、前記芳香族化合物の混合割合は、50重量%以上、好ましくは、70重量%以上である。

【0018】本発明で使用し得るフォトレジストは基本的に、感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂、光重合開始剤、架橋剤、希釈溶剤からなる。必要に応じて、反応性希釈剤、フライヤーなどを加えることができる。

【0019】本発明で使用し得る光重合開始剤としては公知のものを使用することができ、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノンなどのアントラキノン類、ベンゾフェノン、4, 4'-ビスジアルキルアミノベンゾフェノンなどの芳香族ケトン類など、およびこれらの2種以上を組み合わせを挙げることができる。光重合開始剤の添加量は特に限定されないが、感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂100重量部に対して、1～10重量部で用いることができる。

【0020】本発明で使用し得る架橋剤としては、例えば、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトルジアクリレート、ペンタエリスリトルジメタクリレート、ペンタエリスリトルトリアクリレート、ペンタ

エリスリトルトリメタクリレート、ペンタエリスリトルアクリレートジメタクリレート、ペンタエリスリトルジアクリレートメタクリレート、ペンタエリスリトルテトラメタクリレート、ジベンタエリスリトルベンタアクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサアクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートなど、およびこれらの2種以上を組み合わせを挙げることができる。架橋剤の添加量は特に限定されないが、感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂100重量部に対して、10～30重量部で用いることができる。

【0021】これらを使用する時は、例えば、まず上記の感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂、光重合開始剤、架橋剤および必要に応じて反応性希釈剤、フライヤーをメチルエチルケトン、酢酸エチルセロソルブなどに溶解してフォトレジスト溶液を調製する。次にこのフォトレジスト溶液をカーテンコーナー、ロールコーナー、スピンドルコーナーなどを用いて基板上に所望の厚さに塗布し、80～150℃の温度でベーリングする。こうして形成されたフォトレジスト層は、光源として超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプなどを用い、ネガマスクを通して露光される。

【0022】次いで本発明の現像液を使用して現像を行う。現像の方法は特に限定されず、公知の方法を使用することができる。すなわち、そのまま現像液に浸しても良く、超音波処理を行ってもよく、また、スプレーによる現像を行うことも可能である。現像の温度も特に限定されず、一般的には室温程度で使用することが望ましいが、必要に応じては、温度を100℃程度まで上げることができる。現像処理が終わった基板はそのままもしくはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどでリーンスした後、ベーリングを行いネガパターンを形成する。

【0023】

【実施例】次に、合成例、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

(感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂の合成例)攪拌器、温度計及び冷却管を備えた300ml四つ口セパラブルプラスコにフエノキシ樹脂(ユニオンカーバイド社製、PKHH)20g、グリシジルメタクリレート(日本油脂社製、ブレンマーG)200mlを入れ、攪拌しながら油浴の温度を100℃に昇温した。樹脂が溶解したところでトリエチルベンジルアムニウムクロライド1.0gを添加し、油浴温度100℃で5時間反応させた。濃茶色の溶液を60～70℃に冷却した後、100mlのメタノール中にあけ、樹脂を析出させた。樹脂

をろ過し、400mlのメタノールで洗浄した。さらに約50mlのテトラヒドロフランに溶解させ、500mlのメタノールで析出させる精製方法を4回繰り返した。40℃で6~7時間真空乾燥することにより感光性樹脂23gを得た。グリシンジルメタクリレートのフェノキシ樹脂のヒドロキシ基に対する導入率はプロトンNMRの測定結果から65%であった。

【0024】(実施例1) 合成例で得た感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂100重量部、2-エチルアントラキノン3重量部、ペタエリスリトルテトラアクリレート30重量部を酢酸エチルセロソルブ200重量部に溶解し、フォトレジスト溶液をガラスエポキシ基板の銅張り黒化処理した基板の上にスピンドルコーターを用いて塗布した。80℃で30分ペーリングを行い、55μmのレジスト層を形成させた。次いで、ジェットプリンター(株式会社オーパー製作所製)を用い、コダックスステップタブレットをマスクとして400mj/cm²で露光した。続いて、p-キシレンに3分間浸漬し、現像した。得られたレジストパターンには細かなしわ、だれ、すそひきなどは見られなかった。また、現像液によるレジスト層の膨潤も見られず、シャープなパターンが得られた。参考までに、引き続いてイソプロパノールでリソスを行ったがレジスト*

*パターンに変化は見られなかった。なおレジスト層の膨潤、レジストパターンの判定は、現像の終わった基板を実体顕微鏡(50倍)を用いて観察し、パターンの歪み、剥がれ、膨れなどの有無を調べることで行った。

【0025】(実施例2) 現像液としてソルベントナフサ系のソルファインTM(トリメチルベンゼン類:45%、メチルエチルベンゼン類:35%、プロピルベンゼン類:7%、その他:13%、昭和電工社製)を用いた以外は実施例1と同様に操作を行った。その結果、得られたレジストパターンには細かなしわ、だれ、すそひきなどは見られなかった。

【0026】(比較例1) 現像液として1,1,1-トリクロロエタンを用いた以外は実施例1と同様に操作した。その結果、得られたレジストパターンには細かなしわ、だれ、すそひきなどは見られなかった。また、現像液によるレジスト層の膨潤も見られず、実施例1及び2の結果と全く同じであった。

【0027】(実施例3~8) 現像液として表1に示すソルファインTMを含む混合溶剤を用いた以外は実施例1と同様に操作した。評価の結果を合わせて表1に示す。

【0028】

【表1】

例	混合溶剤	結果
実施例3	ソルファインTM ジペンテン 80重量% 20重量%	良好
実施例4	ソルファインTM ジオキサン 90重量% 10重量%	良好
実施例5	ソルファインTM 酢酸エチルセロソルブ 95重量% 5重量%	良好
実施例6	ソルファインTM メチルエチルケトン 95重量% 5重量%	良好
実施例7	ソルファインTM イソプロパノール 90重量% 10重量%	良好
実施例8	ソルファインTM ケープチロラクラトン ヘプタン 70重量% 20重量% 10重量%	良好

【0029】(比較例2) 現像液としてテトラヒドロフランを用いた以外は実施例1と同様に操作した。その結果、レジスト層は膨潤し、パターンが一部剥がれ落ちて

いた。

【0030】

【発明の効果】本発明の現像液は、ポリヒドロキシエー

テル樹脂とグリシジル（メタ）アクリレートの反応により得られた感光性ポリヒドロキシエーテル樹脂を主成分とするネガ型フォトレジストを現像する現像液として 1, 1, 1-トリクロロエタンと同等の性能を有してお

り、溶解選択性がよく、レジスト層の膨潤もおこさずシャープなパターンを得ることができる。しかも本発明の現像液はオゾン層破壊の問題がなく、地球環境にやさしい現像剤であるので産業上の利用価値が高い。